

# 中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請 日：西元 2001 年 05 月 17 日  
Application Date

申請 案 號：090111771  
Application No.

申請 人：財團法人工業技術研究院、國立清華大學  
Applicant(s)

局 長  
Director General

陳 明 邦

發文日期：西元 2001 年 6 月 29 日  
Issue Date

發文字號：09011009297  
Serial No.

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	資料儲存媒體用之花青TCNQ錯化合物色素
	英 文	Novel Cyanine-TCNQ Dye for High Density Data Storage Media
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 廖文毅 2. 黃建曉 3. 顏春福 4. 楊惠雯
	姓 名 (英文)	1. Wen-Yih Liao 2. Chien-Liang Huang 3. Chuen-Fun Yan 4. Huei-Wen Yang
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 台中市松竹路160巷9弄9號 2. 桃園市中正光街6號3樓 3. 高雄市苓雅區武信街26巷7號 4. 桃園縣中壢市永康二街63號2樓
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院 2. 國立清華大學
	姓 名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE 2. National Tsing Hua University
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 2. 新竹市光復路二段101號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 翁政義 2. 劉炯朗
	代表人 姓 名 (英文)	1. 2.



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 鄭尊仁 6. 黃得瑞 7. 胡德 8. 李明家
	姓 名 (英文)	5. Tzuan-Ren Jeng 6. Der-Ray Huang 7. Andrew Teh Hu 8. Ming-Chia Lee
	國 籍	5. 中華民國 6. 中華民國 7. 中華民國 8. 中華民國
	住、居所	5. 新竹市美之城200巷5號 6. 新竹市光明新村167-2號2樓 7. 新竹市金城一路52巷17號6樓 8. 台中縣大甲鎮德興路42之1號4樓
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

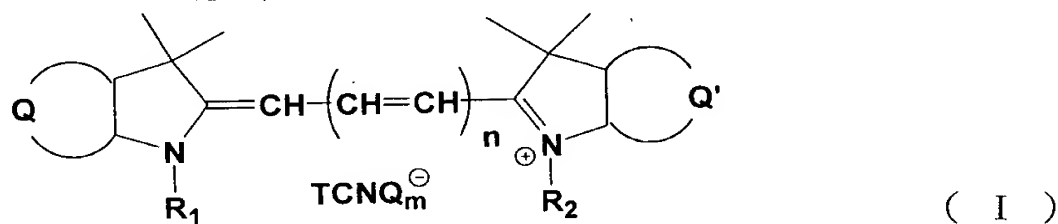
## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	9. 李重君
	姓 名 (英文)	9. Chung-Chun Lee
	國 籍	9. 中華民國
	住、居所	9. 雲林縣崙背鄉大同路105巷8號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



四、中文發明摘要 (發明之名稱：資料儲存媒體用之花青TCNQ錯化合物色素)

本發明係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ錯化合物色素之混合物 ( II、III 及 IV )，其結構如下式 I 所示：



其中 Q及 Q'可選自芳香族及多環芳香族之其中一種， R1和 R2自烷基、苯環酯基團、醚烷基、硫烷基、硫醚基等所組成之群組中選出， n為 0、1、2、3之整數， TCNQ- m係為 7, 7', 8, 8'-四氰基奎諾二甲烷及其衍生物，及 m表示 1或 2之整數

，經適當配製可作為反射式光記錄媒體及非反射式螢光光

英文發明摘要 (發明之名稱：Novel Cyanine-TCNQ Dye for High Density Data Storage Media)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：資料儲存媒體用之花青TCNQ錯化合物色素)

記錄媒體之記錄層材料。

英文發明摘要 (發明之名稱：Novel Cyanine-TCNQ Dye for High Density Data Storage Media)



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

## 五、發明說明 (1)

### 【發明背景】

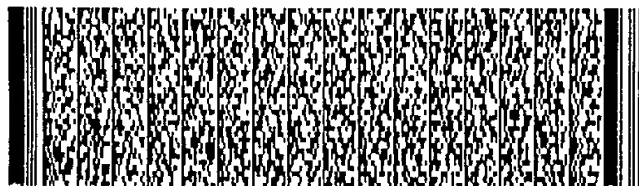
#### 1. 發明領域

本發明係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，此類色素在  $\lambda = 400\text{nm} \sim 800\text{nm}$  可見光範圍有極大的吸收以及高螢光量子效率，經適當配製可作為反射式光記錄媒體及非反射式螢光光記錄媒體之記錄層材料。

#### 2. 發明背景

鑑於時代的進步，需要大量資訊的流通，而大量資訊的流通，需要一個儲存密度更高、更小型化，而製作成本更低的儲存媒體，磁性儲存媒體已不敷所需，而光學記憶儲存材料正是研究開發的目標。目前結合有機合成化學及光化學的機能性色素，正積極的利用了光的特性，作各種工業開發利用，包括非線性光學元件、光碟資料之記錄與顯示、光阻、熱／光／電感測與指示劑、能量之轉換與儲存、醫療與生物等。

1856年，Greville Williams 首先合成出具花青結構的花青藍色素 (cyanine blue) (K. Venkataraman (ed.), The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. II, p. 1143-1186, Academic Press, New York, 1952.)。其後，1875年，Vogel 發現 Williams 所合成的花青藍具有特殊的感光性質 (sensitizing properties)；因而使這類織布印染用色素，一下轉變成具極高附加價值的相片感光劑。花青色素隨結構的不同，而可涵蓋 UV / Visible / IR 等





#### 五、發明說明 (2)

感光範圍。因此，除可當作相片感光劑外，更可應用於目前電子工業上光阻之感光劑及儲存資料用的光記憶材料。

1967年，J. H. Lupinski等人首先合成出具花青 TCNQ 色素錯合物 (cyanine TCNQ complex) (Tetracyanoquinodimethan Derivatives of Cyanine Dyes, Vol. 3, p. 241~250, Molecular Crystals, Great Britain, 1967)；於1981年 Law等人首度將花青色素 (3,3'-diethyl-12-acetyl-thiatetracyanine perchlorate) 應用於光碟製作上 (K. Y. Law, P. S. Vincett, and G. E. Johnson, Appl. Phys. Lett., 39, 718 (1981))。選擇此類有機色素的主要原因是為配合使用近紅外光雷射讀寫頭。其製造的方法是將花青色素與 PVAc 相混，再利用旋轉塗佈 (spin coating) 的方法製作成光碟片。隨花青色素在光記憶材料的應用成功，爾後即不斷地有不同的花青結構被用來作此用途的開發，如，U.S. Patent 5,019,476; 5,292,615; 5,328,802; 5,332,608; 5,424,171; 5,455,094; 5,579,150等。

美國專利第 5,579,150號所請之結構中側鏈僅可使用烷基美國專利第 5,019,476號、第 5,292,615號、第 5,328,802號、第 5,332,608號、第 5,424,171號與第 5,455,094號，其陰離子為一般常見的鹵素、PF<sub>6</sub>、C<sub>10</sub>F<sub>7</sub>等陰離子。

含有 polymethine 這類結構的有機化合物皆有著光安定性不佳的問題。由於一般 cyanine 色素正屬於此類化合物，因此也有著同樣的問題。所以，開發出新型具光安定



### 五、發明說明 (3)

性的 Cyanine 色素，。 1999 年日本 Fuji-film 公司 Shin-ichi Morishima 等人嘗試以摻混 (doping) 的方式 (Shin-ichi Morishima et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999), pp.1634-1637)，在色素中加入中性的 TCNQ 衍生物 (derivative) 來增進色素的耐光性，但由於 TCNQ 對一般有機溶劑溶解度不佳，使得其摻混在色素配方的含量受到限制，因而限制其安定效果。

#### 【發明之簡要說明】

爰是，本發明之主要目的，在於解決上述之缺失，避免上述缺失之存在，本發明係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，短波長 (200~400nm) 及近紅外光區 (800~1000nm) 對光具高吸收度，可抵抗 UV 光及單態氧對色素的破壞。

本發明之又一目的，係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，具有高氧化電位 (Oxidation potential)，防止染料被氧化。

本發明之又一目的，係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，波長範圍 400~800nm 可調變之主吸收位置且具有高螢光量子效率。

本發明之又一目的，係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，不須添加任何光安定劑，色素即具有極佳之光安定性 (耐光效果：3000 W Xe lamp 照射 1200min，CNR $\geq$  35dB，光碟在波長 635nm 之反射率變動小於 1%)。

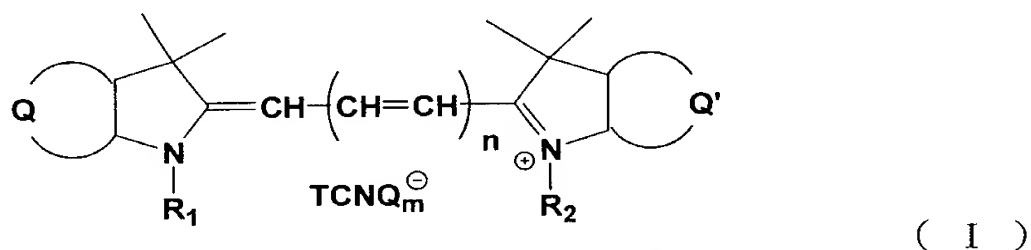


#### 五、發明說明 (4)

本發明之又一目的，係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，由於不需添加光安定劑，可減少製作成本。

本發明之又一目的，係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，在有機溶劑的溶解性中較佳。

為達上述之目的，本發明係提供一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，其結構如下式 I 所示：



其中 Q、Q' 表示芳香族或多環芳香族，R1 和 R2 表示烷基、苯環酯基團、醚烷基、硫烷基、硫醚基等，n 表示 0、1、2、3 之整數，TCNQ-m 表示 7, 7', 8, 8'-四氟基奎諾二甲烷及其衍生物

，及 m 表示 1 或 2 之整數，此類色素在  $\lambda = 400\text{nm} \sim 800\text{nm}$  可見光範圍有極大的吸收以及高螢光量子效率，經適當配製可作為反射式光記錄媒體及非反射式螢光光記錄媒體之記錄層材料。

有關本發明之詳細說明及技術內容，茲配合圖式說明如下：

本發明係在將 TCNQ 分子與花青色素鍵結形成一錯合物



#### 五、發明說明 (5)

，使其結構同時兼具光穩定性及有機溶劑之良好溶解性。

本發明之花青 TCNQ 錯合物色素其化學結構式 (I) 如第 1 圖之所示所示，其中 Q 及 Q' 可選自芳香族及多環芳香族之其中一種，R1 和 R2 自烷基、苯環酯基團、醚烷基、硫烷基、硫醚基等所組成之群組中選出，n 為 0、1、2、3 之整數

，TCNQ-m 係為 7, 7', 8, 8'-四氰基奎諾二甲烷及其衍生物，及 m 表示 1 或 2 之整數。

如第 2 圖所示之花青 TCNQ 色素 (II) 為  $n=1$ ，R1 為  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ ，R2 為直鏈丁基，如第 3 圖所示之花青 TCNQ 色素 (III) 為  $n=1$ ，R1 與 R2 均為  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ ，花青 TCNQ 色素 (IV) 為  $n=2$ ，R1 與 R2 均為  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ 。

本發明係將 TCNQ 分子鍵結於花青色素上，形成一穩定電荷轉移錯合物 (charge transfer complex)。在波長為 200 nm ~ 400 nm 之紫外光區及 800 nm ~ 1000 nm 之近紅外光區都有不錯的吸收，可將太陽光中具有破壞化學鍵結能力之短波長光源 (波長小於 400 nm)，透過電荷轉移及放射螢光的方式，將能量轉移掉。另外，因花青 TCNQ 電荷轉移錯合物比一般花青鹵素、花青  $\text{ClO}_4$ 、花青 PF 錯合物具有較高的氧化電位，也就是說 TCNQ 具有較佳之抑制單態氧攻擊花青色素主體之效果，可提高花青色素對光的穩定性，以解決花青色素須加光安定劑之困擾。於本發明實施例中將以花青色素為說明例。

本發明所描述的新型花青 TCNQ 錯合物色素，其製造方



#### 五、發明說明 (6)

法，首先是合成取代基團 methyl(4-iodomethyl) benzoate。此取代基可由 4-chloromethyl benzoyl chloride 與甲醇在含有 pyridine 的苯溶劑中於溫度 40°C ~ 60°C 之下反應數小時，然後再以碘化鈉置換氯而得。再將此取代基與 2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indole 至於苯中一起加熱至 80°C ~ 100°C，經 3~8 小時後即可得到 1-(4'-methoxy-carbonyl)-benzyl-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indolium iodide。之後再合成 1-butanyl-2,3,3-trimethyl indolenine，將 iodidebutane 和 2,3,3-trimethyl indolenine 至於苯中一起加熱至 80°C ~ 100°C，經 3~8 小時後即可得此化合物。之後先將 1-(4'-methoxycarbonyl)-benzyl-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indolium iodide 與 N,N'-Diphenyl-formamidine 至於醋酸酐中一起加熱至 100~120°C 經 1~3 小時後即可得此化合物 (A)。之後再將 1-butanyl-2,3,3-trimethyl indolenine、此化合物 (A) 和醋酸鈉至於醋酸酐中一起加熱至 100~120°C 下，反應 1~3 小時，然後再以 LiTCNQ (LiTCNQ 之合成主要參照 L. R. Melby et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 1962, 3374) 置換碘即可得此化合物 (B) 2-[3-(1,3Dihydro-1,1-dimethyl-3-(4'-methoxycarbonyl)-benzyl-2H-benze[e]indol-2-ylidene-1-propenyl)]1,1-dimethyl-3butyl-1H indolium TCNQ。

本發明所合成的新型花青 TCNQ 錯合物色素，這些新型



#### 五、發明說明 (7)

花青 TCNQ 錯合物色素皆可溶解於醇類（如：甲醇、乙醇、異丙醇等）、酮類（如：丙酮、甲基乙基酮（MEK）等）、醚類（如：乙醚、四氫呋喃（tetrahydrofuran）或氯仿、二氯甲烷、DMF 等有機溶劑中，因此可利用噴佈、滾壓塗佈、含浸或旋轉塗佈等施工法，將本發明的新型花青 TCNQ 錯合物色素塗佈於基板上，以形成含花青 TCNQ 錯合物色素的薄膜。主要將 TCNQ 分子鍵結在花青色素上形成一穩定錯合物（complex），因花青 TCNQ 錯合物比一般花青鹵素、花青 C104、花青 PF6 錯合物具有較高的氧化電位，也就是說 TCNQ 具有較佳之抑制單態氧攻擊花青色素主體之效果，可提高花青色素對光的穩定性，以解決花青色素須加光安定劑之困擾。

本發明的新型花青 TCNQ 錯合物色素除可用作光學記錄媒體材料外，亦可將其應用於銀鹽相片、複寫及印刷用之增感劑。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵及優點能更明顯易懂，茲以下述實施例和應用例，並配合所附圖式，詳細說明本發明。以下即以實施例對本發明的新型花青 TCNQ 錯合物色素製備作詳細的說明。

#### [ 實施例 1，合成例 ]

製備合成 2-[3-(1,3Dihydro-1,1-dimethyl-3(4'-methoxycarbonyl)-benzyl)-2H-benze[e]indol-2-ylidene]-1-propenyl]-1,1-dimethyl-3-butyl-1H-indolium TCNQ (簡稱：SL-TCNQ) 之 SL 花青 TCNQ 色素，其結構式如



#### 五、發明說明 (8)

第 2 圖之花青 TCNQ 錯合物色素 (II) 所示，須經下列所述之步驟：

(a) methyl (4-iodomethyl) benzoate (簡稱：MIB)，其結構式如第 3 圖所示之 MIB 化合物之結構式的合成法：

取 1.89g 的 4-chloromethylbenzoyl chloride (TCI 化藥) 及 0.32g 甲醇以 25ml 苯溶解之，然後再將 0.791g 的 pyridine 滴入反應槽中並以 45°C 反應 1~3 小時，過濾濃縮可得白色固體。

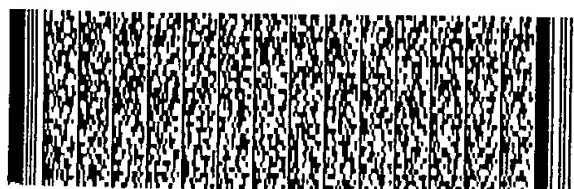
將此白色固體溶於丙酮中並加入 1.50g 的碘化鈉，保持反應溫度 40°C 反應 3~5 小時，過濾濃縮以二氯甲烷和水萃取，可得淡黃色固體。產率 90%，m.p. 67°C。

(b) 1-butyl-2,3,3-trimethyl indoleninium iodide (簡稱 BII)，其結構式如第 4 圖所示之 BII 化合物之結構式的合成法：

取 iodidebutane (TCI 化藥) 2.76g 及 2,3,3-trimethyl indolenine (TCI 化藥) 2.38 g 以苯為溶劑，在 80~85°C 下加熱 4 小時。反應完後，減壓濃縮，以乙酸乙酯作再結晶可得淡黃色產物。產率 85%，m.p. 102°C。

(c) 1-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H indoleninium iodide (簡稱：MBTI) 其結構式如第 5 圖所示之 MBTI 化合物之結構式的合成法：

取 MIB 2.76g 及 2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indole (TCI 化藥) 1.75 g 以苯為溶劑，在 80~90°C 下加



#### 五、發明說明 (9)

熱 4~8 小時。反應完後，減壓濃縮，以甲醇作再結晶可得淡灰色產物。產率 75%，m. p. 120°C。

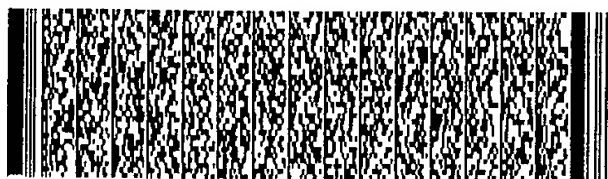
(d) 中間產物 (A)，其結構式如第 6 圖所示之合成法：

取 6.16 g 1-(4'-methoxycarbonyl)-benzyl-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indoleninium iodide 及 1.12 g N,N'-Diphenylformamidine 在 20ml 之醋酸甘中反應，加熱至 100~120°C 反應 2 小時，冷卻後加入至 1.41 g 之過氯酸鈉水溶液便有固體產生，以二氯甲烷溶解之並用水洗數次，濃縮，再用乙醇作再結晶，可得中間產物 (A)。產率 70%。

(e)

2-[3-(1,3Dihydro-1,1-dimethyl-3(4'-methoxycarbonyl)-benzyl)-2H-benze[e]indol-2-ylidene]-1-propenyl]-1,1-dimethyl-3butyl-1H indolium TCNQ (II)，其結構式如第 2 圖所示之花青 TCNQ 錯合物色素 (II) 的合成法：

取 0.02mole 的 1-(4'-methoxycarbonyl) 2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indole 及 0.01mole 的 ethyl orthoformate (TCI 化藥) 至於雙頸瓶中，以 pyridine 溶解之，並保持反應溫度於 110°C ~ 120°C 攪拌 1~3 小時，待反應完後，將反應溶液卻後倒入加有 1.24 g 之 LiTCNQ 水溶液即有固體產生，之後再用甲醇作再結晶，可得暗紅色結晶 (III) 產率 70%，m. p. 190°C，如第 7 圖所示之該花青 TCNQ 錯合物色素 (II) 之 UV/Visible/IR 吸收光譜





#### 五、發明說明 (10)

分析圖，其最大吸收波長為  $\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 568 \text{ nm}$ ，如第 8 圖及第 9 圖之所示，分別為花青 TCNQ 錯合物色素 (II) 之紅外線光譜 (IR) 分析圖及熱重量分析圖 ( $10^\circ\text{C} / \text{min}$ )。

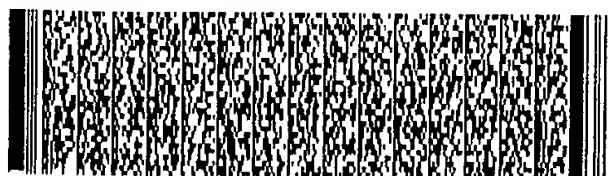
#### [ 實施例 2，合成例 ]

製備合成 1-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-3,3-trimethyl-3,3-dimethyl-1'-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-3',3'-dimethylindole-2,2'-trimethine TCNQ (簡稱：S-TCNQ) 之 S 花青 TCNQ 色素，其結構式如第 10 圖所示之花青 TCNQ 錯合物色素 (III)，須經下列所述之步驟：

(a) 首先合成取代基 Methyl(4-iodomethyl)benzoate 取 0.01mole (1.8904g) 的 4-Chloromethyl benzoyl chloride (TCI 化藥) 及 0.01mole (0.3204g) Methanol 至於雙頸瓶中，以苯溶解之，然後再將 0.01mole (0.7910g) pyridine，以加料漏斗緩緩加入雙頸瓶中，並保持反應溫度於  $40^\circ\text{C}$ ，攪拌 3 小時，待反應完後，過濾濃縮可得白色固體。之後將白色固體溶於丙酮中並加入 1.5g 的碘化鈉並保持反應溫度於  $40^\circ\text{C}$ ，攪拌 3 小時，過濾並濃縮並以二氯甲烷萃取數次可得淡黃色產物。

(b) 合成 1-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indole:

取 0.01mole 的 Methyl(4-iodomethyl)benzoate 及 0.01mole 的 2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indole (TCI



#### 五、發明說明 (11)

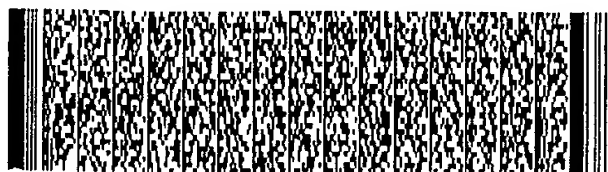
化藥) 以 MEK 為溶劑，並保持反應溫度於 80°C，攪拌 3 小時，待反應完後，過濾濃縮已乙酸乙酯作再結晶可得白色產物。

(c) 合成 1-(4'-methoxycarbonyl)-benzyl-3,3-trimethyl-3,3-dimethyl-1'-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-3',3'-dimethylindo-2,2'-trimethine TCNQ:

取 0.02mole 的 1-(4'-methoxycarbonyl)-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H-indole 及 0.01mole 的 ethyl orthoformate (TCI 化藥) 至於雙頸瓶中，以 pyridine 溶解之，並保持反應溫度於 110°C ~ 120°C 攪拌 1~3 小時，待反應完後，將反應溶液卻後倒入加有 1.24 g 之 LiTCNQ 水溶液即有固體產生，之後再用甲醇作再結晶，可得暗紅色結晶 (III) 產率 73%，m.p. 178°C，如第 11 圖所示之該花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 之 UV/Visible/IR 吸收光譜分析圖，其最大吸收波長為  $\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 551\text{nm}$ ，如第 12 圖及第 13 圖之所示，分別為花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 之紅外線光譜 (IR) 分析圖及熱重量分析圖 (10°C/min)。

#### [ 實施例 3，合成例 ]

製備合成 1-(4''-methoxycarbonyl)-benzyl-3,3-dimethyl-1'-(4''-methoxycarbonyl)-benzyl-3',3'-dimethylindo-2,2'-pentamethine TCNQ 之花青 TCNQ 色素，其結構式如第 14 圖所示之花青 TCNQ 錯合物色素 (IV)，須經下列所述之步驟：



#### 五、發明說明 (12)

(a) 首先合成取代基 methyl(4-iodomethyl)benzoate, 然後合成 1-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-2,3,3-trimethyl indoleninium iodide, 最後再與 3-anilino-acrylaldehyde anil 反應而得結構 (IV) 的色素。

methyl(4-iodomethyl)benzoate (簡稱: MIB), 其結構式如第 3 圖所示之 MIB 化合物之結構式的合成法:

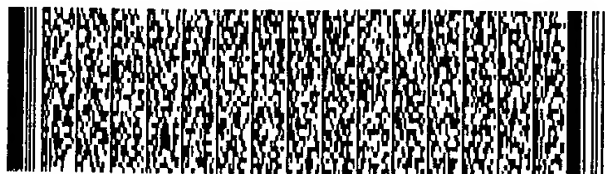
取 1.89g 的 4-chloromethylbenzoyl chloride (TCI 化藥) 及 0.32g 甲醇以 25ml 苯溶解之, 然後再將 0.791g 的 pyridine 滴入反應槽中, 並以 40°C 反應 3 小時, 過濾濃縮可得白色固體。將此白色固體溶於丙酮中並加入 1.50g 的碘化鈉, 保持反應溫度 40°C 反應 3 小時, 過濾濃縮以二氯甲烷和水萃取, 可得淡黃色固體。產率 90%, m.p. 67°C。

1-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-2,3,3-trimethyl-4,5-benzo-3H indoleninium iodide (簡稱: MBTI) 其結構式如第 5 圖所示之 MBTI 化合物之結構式的合成法:

取 0.276g methyl(4-iodomethyl)benzoate 及 1.752g 2,3,3-trimethyl indolenine (TCI 化藥) 以苯為溶劑, 在 80°C - 85°C 下加熱 6 小時。反應完後, 減壓濃縮, 以乙酸乙酯作再結晶可得淡黃色產物。產率 71%, m.p. 109°C。

1-(4''-methoxycarbonyl)benzyl-3,3-dimethyl-1'-(4''-methoxycarbonyl)-benzyl-3',3'-di-methyl-lindo-2,2'-pentamethine TCNQ (III) 的合成法:

取 6.16 g 1-(4'-methoxycarbonyl)benzyl-2,3,3-



#### 五、發明說明 (13)

trimethyl-indoleninium iodide及 2.85 g 3-anilino-acrylaldehyde anil( TCI化藥 ) 在 1.64 g 酞酸鈉及 20 ml 酞酸酐中反應，加熱至 100°C 反應 2 小時，冷卻後加入 1.41 g 之 LiTCNQ水溶液便有固體產生，以二氯甲烷溶解之並用水洗數次，濃縮，再用乙醇作再結晶，可得暗綠色結晶。產率 70%，m. p. 201°C，如第 15 圖所示之該花青 TCNQ錯合物色素 ( IV ) 之 UV/ Visible/ IR 吸收光譜分析圖，其最大吸收波長為  $\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 649 \text{ nm}$ ，如第 16 圖及第 17 圖之所示，分別為花青 TCNQ錯合物色素 ( IV ) 之紅外線光譜 ( IR ) 分析圖及熱重量分析圖 ( 10°C / min )。

[ 實施例 4，應用例 ]

可錄式光碟片的製作：

取 1.5g 之新型花青 TCNQ錯合物色素 ( II ) 及 0.075g 之花青色素 ( IV )，其比例可為溶於 2, 2, 3, 3-四氟丙醇 ( 2, 2, 3, 3-tetrafluoropropanol ) 中，配製成 100g 溶液。利用旋轉塗佈機將色素塗佈於空白基板上；整個塗佈機的塗佈程序如下：塗佈工程：30~500 rpm，2~10 秒；甩開工程：1000~3000 rpm，10~30 秒；烘乾工程：2000~5000 rpm，10~30 秒。塗佈於基板上的 TCNQ 色素記錄層厚度約為 500Å~2000Å，再鍍上一層約 500Å~1000Å 之金、銀、鋁、銅、鉻及其合金之反射層；最後將一片已鍍上反射層及記錄層的基板，另一片為 PC 空白基板 ( 如：DVD-R 0.6mm 的基板 ) 將兩片基板貼合起來 ( 貼合方式：旋轉塗佈法、網



#### 五、發明說明 (14)

印法及熱融膠法等)即成為一片高密度可錄式光碟片。以 Weather-Ometer (ATLAS Ci400) 提供波長 420nm、功率 3000W 之 Xenon 燈作為引起記錄層色素薄膜光劣化之光源，來照射記錄層薄膜。藉由光學密度測試儀 (ETA-OD) 及 Pulstec DDU 1000 分別測量薄膜反射光譜、3T CNR 值隨照射 Xenon 燈時間之變化。

以本發明之花青 TCNQ 色素 (II) 與花青 TCNQ 色素 (IV) 製作之資訊儲存媒體時，花青 TCNQ 色素 (IV) 相對於花青 TCNQ 色素 (II) 之重量百分比為 0.5%~20%，較佳為 2%~10% 但花青 TCNQ 色素 (II) 相對於全部溶液 (包括花青 TCNQ 色素 (II)、花青 TCNQ 色素 (IV) 及溶劑) 的重量百分比為 0.5%~10%，較佳為 1%~5%。

以本發明之花青 TCNQ 色素 (III) 再混以花青 TCNQ 色素 (IV) 製作之資訊儲存媒體時，其中花青 TCNQ 色素 (IV) 相對於花青 TCNQ 色素 (III) 的重量百分比為 0.5%~20%，較佳為 2%~10%，但花青 TCNQ 色素 (III) 相對於全部溶液 (包括花青 TCNQ 色素 (III)、花青 TCNQ 色素 (IV) 及溶劑) 的重量百分比為 0.5%~10%，較佳為 1%~5%。

以本發明之花青 TCNQ 錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中有機溶劑可選自下例化合物其中之一：2,2,3,3-四氯丙醇、醇類 (alcohol)、酮類 (ketone)、醚類 (ether)、氯仿 (chloroform)、二氯甲烷 (dichloromethane)、DMF (dimethylformamide)。

如第 18 圖之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ

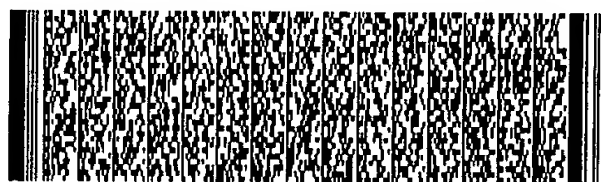
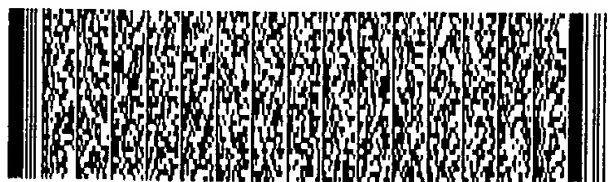


#### 五、發明說明 (15)

錯合物色素 (IV) 混合塗佈於空白基板之 UV/Visible/IR 吸收光譜分析圖所示，此類化合物在最大波長  $\lambda = 200\text{nm} \sim 400\text{nm}$  紫外光區及  $800\text{nm} \sim 1000\text{nm}$  近紅外光區都有不錯的吸收，可將太陽光中具有破壞化學鍵結能力之短波長光源（波長小於  $400\text{nm}$ ），透過電荷轉移及放射螢光的方式，將能量轉移掉。另外，此類化合物具有比一般花青色素具有較高之氧化電位，也就是說 TCNQ 具有較佳之抑制單態氧攻擊花青色素主體之效果。所以，在不添加任何泛用之光安定劑的情況下，色素即具有優越的光安定性。

如第 19 圖之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之製作光碟片以銀反射層之 UV/Visible/IR 反射吸收光譜分析圖，此結構的高密度可錄式光碟片測其反射率對波長的光譜在  $\lambda = 635\text{nm}$  附近反射率皆可達 60% 以上，如第 20 圖所示之花青 TCNQ 錯合物色素 (

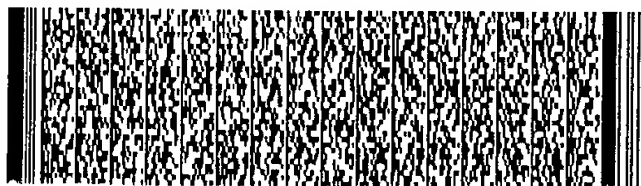
III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之製作光碟片之耐光測試實驗之碟片讀寫測試分析，其中 ◆ 表示功率為  $8\text{mW}$ ，■ 表示功率為  $11\text{mW}$ ，▲ 表示功率為  $14\text{mW}$  測得之結果，第 21 圖所示之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之製作光碟片之耐光測試實驗之反射率光譜圖，其中 ◆ 表示時間為  $780\text{min}$ ，■ 表示時間為  $960\text{min}$ ，▲ 表示時間為  $1200\text{min}$  測得之結果，顯示本發明之花青 TCNQ 錯合物色素可成功的應用於高密度光碟片儲存系統中，並且在不需光安定劑下仍擁有極佳之耐光性。



#### 五、發明說明 (16)

如第 22 圖之所示，係以本發明之花青 TCNQ 錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，該花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 551nm 之激發光源所得之螢光光譜，粗線為花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 在乙醇之螢光光譜結果，細線為花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 摻混在 PMMA 之薄膜螢光光譜之結果，製作儲存媒體時其中該螢光記錄層組成至少包含花青 TCNQ 錯合物色素、高分子樹脂、界面貼合膠，但不含光安定劑。

本發明特別揭露並描述了所選擇之較佳實施例，當不能以之限定本發明實施之範圍，即凡熟悉本技術的人均可明瞭，依本發明申請專利範圍所作任何形或是細節上可能之變化，均未脫離本發明專利涵蓋之精神與範圍。



圖式簡單說明

- 第 1 圖 本發明花青 TCNQ 錯合物色素 ( I III ) 結構式之基本骨架。
- 第 2 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( II ) 之結構式。
- 第 3 圖 本發明合成例中簡稱 MIB 化合物之結構式。
- 第 4 圖 本發明合成例中簡稱 BII 化合物之結構式。
- 第 5 圖 本發明合成例中簡稱 MBTI 化合物之結構式。
- 第 6 圖 本發明合成例中反應中間體 ( A ) 之結構式。
- 第 7 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( II ) 之 UV / Visible / IR 吸收光譜分析圖。
- 第 8 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( II ) 之紅外線光譜 ( IR ) 分析圖。
- 第 9 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( II ) 之熱重量分析圖 ( 10°C / min )。
- 第 10 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( III ) 之結構式。
- 第 11 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( III ) 之 UV / Visible / IR 吸收光譜分析圖。
- 第 12 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( III ) 之紅外線光譜 ( IR ) 分析圖。
- 第 13 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( III ) 之熱重量分析圖 ( 10°C / min )。
- 第 14 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( IV ) 之結構式。
- 第 15 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 ( IV ) 之 UV /





圖式簡單說明

Visible/IR 吸收光譜分析圖。

第 16 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之紅外線光譜 (IR) 分析圖。

第 17 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之熱重量分析圖 ( $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ )。

第 18 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 混合塗佈於空白基板之

UV/Visible/IR 吸收光譜分析圖。

第 19 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之製作光碟片以銀反射層之 UV/Visible/IR 反射光譜分析圖。

第 20 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之製作光碟片之耐光測試實驗之碟片讀寫測試分析。

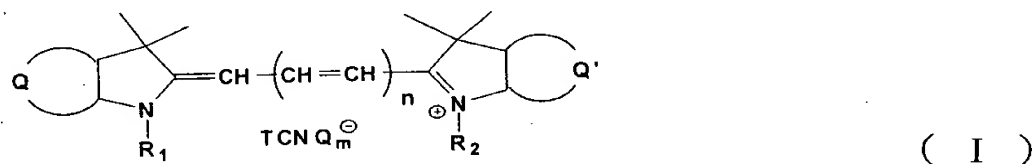
第 21 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 與花青 TCNQ 錯合物色素 (IV) 之製作光碟片之耐光測試實驗之反射率光譜圖。

第 22 圖 本發明之花青 TCNQ 錯合物色素 (III) 551nm 之激發光源所得之螢光光譜及其薄膜螢光照片。



# 六、申請專利範圍

1. 一種資訊儲存媒體用花青 TCNQ 錯合物色素之混合物 (II、III 及 IV)，其結構如下式 I 所示：



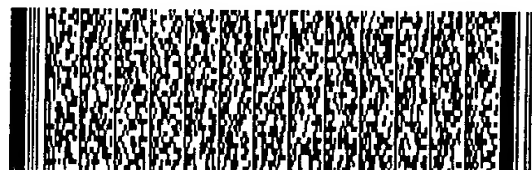
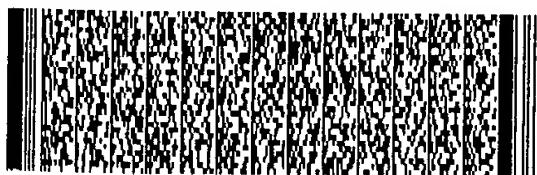
其中 Q 及 Q' 可選自芳香族及多環芳香族之其中一種；  
R1 及 R2 自烷基、苯環酯基團、醚烷基、硫烷基、硫醚基等所組成之群組中選出；n 為 1、2、3 之整數；TCNQ<sub>m</sub><sup>-</sup> 係為 7, 7', 8, 8'-四氰基奎諾二甲烷

(7, 7', 8, 8'-tetra-cyanoquinodimethane) 及其衍生物；及 m 表示 1 或 2 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之資訊儲存媒體用之花青 TCNQ 錯合物色素，其中花青色素 (I) n 為 1、2、3 之整數，R1 為 -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOCH<sub>3</sub>，R2 為直線烷基 (碳數為 1~18 個碳)，m 表示 1 或 2 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之資訊儲存媒體用之花青 TCNQ 錯合物色素，其中花青 TCNQ 色素 (I) n 為 1、2、3 之整數，R1 及 R2 為 -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOCH<sub>3</sub>，m 表示 1 或 2 之整數。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之資訊儲存媒體用之花青 TCNQ 錯合物色素，其中花青 TCNQ 色素 (II) 為 n=1，R1 為 -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOCH<sub>3</sub>，R2 為直鏈丁基，花青 TCNQ 色素 (III) 為 n=1，R1 與 R2 均為 -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOCH<sub>3</sub>，花青 TCNQ 色素 (IV) 為 n=2，R1 與 R2 均為 -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOCH<sub>3</sub>。



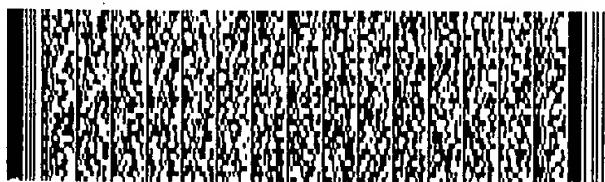
六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中反射層係由金、銀、鋁、銅、鉻及其合金等所組成之族群中選出。
6. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素(II)再混以花青TCNQ色素(IV)，花青TCNQ色素(IV)相對於花青TCNQ色素(II)之重量百分比為0.5%~20%。
7. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素(II)再混以花青TCNQ色素(IV)，花青TCNQ色素(IV)相對於花青TCNQ色素(II)之重量百分比比較佳為2%~10%。
8. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素(II)相對於全部溶液(包括花青TCNQ色素(II)、花青TCNQ色素(IV)及溶劑)的重量百分比為0.5%~10%。
9. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素(II)相對於全部溶液(包括花青色素(II)、花青色素(IV)及溶劑)的重量百分比比較佳為1%~5%。



#### 六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素（Ⅲ）再混以花青TCNQ色素（Ⅳ），花青TCNQ色素（Ⅳ）相對於花青TCNQ色素（Ⅱ）的重量百分比為0.5%~20%。
11. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素（Ⅲ）再混以如花青TCNQ色素（Ⅳ），花青TCNQ色素（Ⅳ）相對於花青TCNQ色素（Ⅱ）的重量百分比比較佳為2%~10%。
12. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素（Ⅲ）相對於全部溶液（包括花青TCNQ色素（Ⅲ）、花青TCNQ色素（Ⅳ）及溶劑）的重量百分比為0.5%~10%。
13. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中花青TCNQ色素（Ⅲ）相對於全部溶液（包括花青TCNQ色素（Ⅲ）、花青TCNQ色素（Ⅳ）及溶劑）的重量百分比比較佳為1%~5%。
14. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中有機溶劑可選自下例化合物其中之一：2,2,3,3-tetrafluoropropanol、醇類（



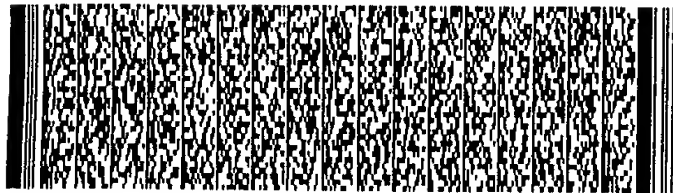
六、申請專利範圍

alcohol)、酮類(ketone)、醚類(ether)、氯仿(chloroform)、二氯甲烷(dichloromethane)、DMF(dimethylformamide)。

15. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中該螢光記錄層組成至少包含花青TCNQ錯合物色素、高分子樹脂、界面貼合膠。
16. 如申請專利範圍第1項所述之資訊儲存媒體用之花青TCNQ錯合物色素，以該花青TCNQ錯合物色素製作之資訊儲存媒體時，其中該螢光記錄層不含光安定劑。



第 1/28 頁



第 2/28 頁



第 3/28 頁



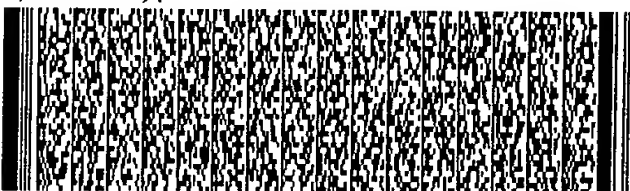
第 4/28 頁



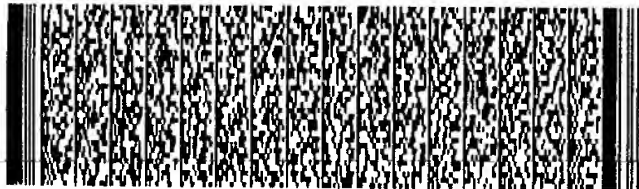
第 5/28 頁



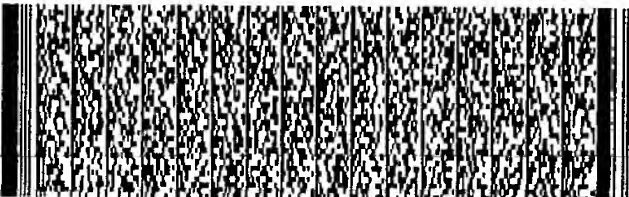
第 7/28 頁



第 7/28 頁



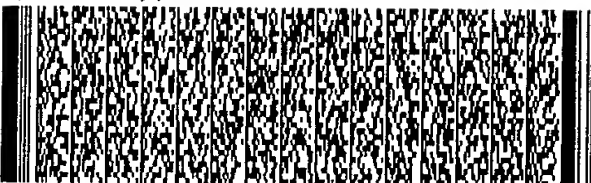
第 8/28 頁



第 8/28 頁



第 9/28 頁



第 9/28 頁



第 10/28 頁



第 10/28 頁



第 11/28 頁



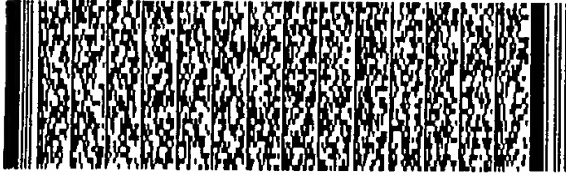
第 11/28 頁



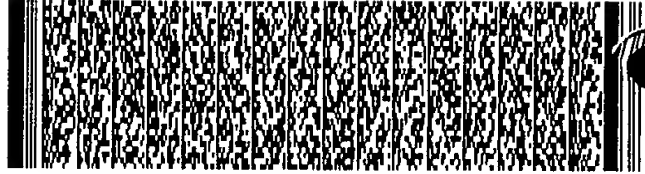
第 12/28 頁



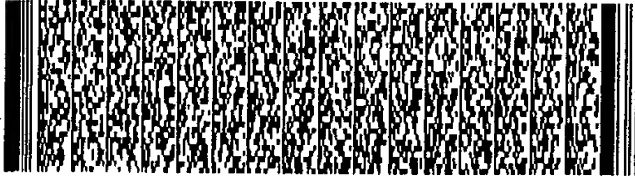
第 12/28 頁



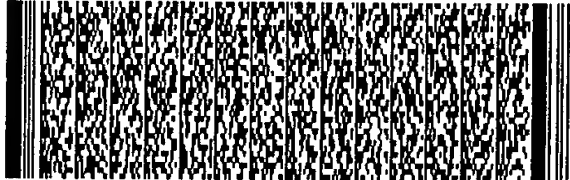
第 13/28 頁



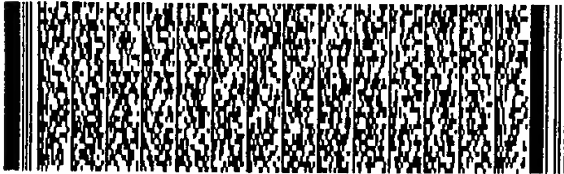
第 13/28 頁



第 14/28 頁



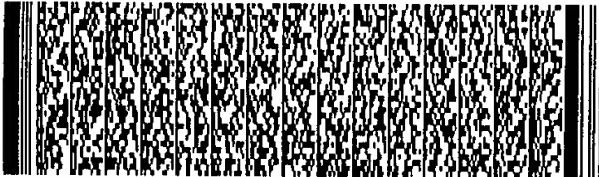
第 14/28 頁



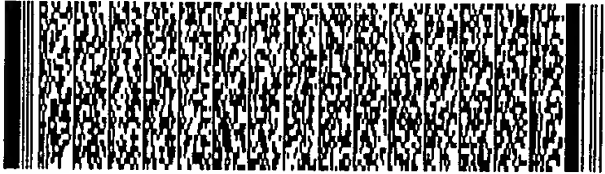
第 15/28 頁



第 15/28 頁



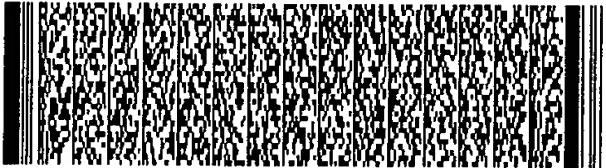
第 16/28 頁



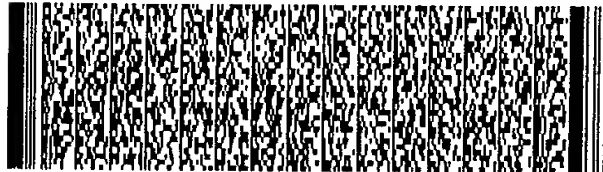
第 16/28 頁



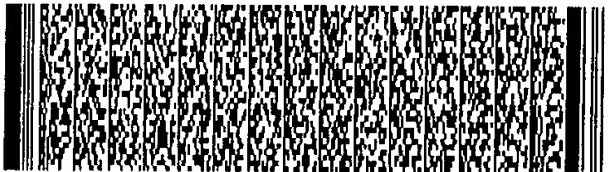
第 17/28 頁



第 17/28 頁



第 18/28 頁



第 18/28 頁



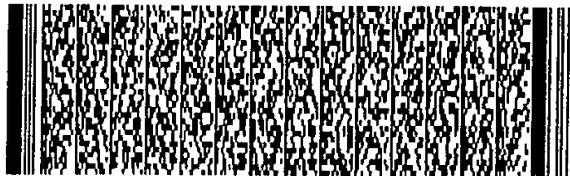
第 19/28 頁



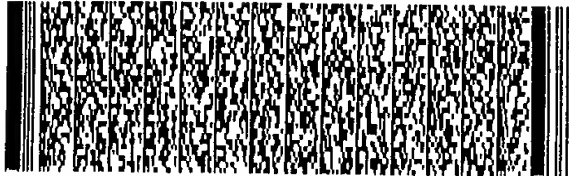
第 19/28 頁



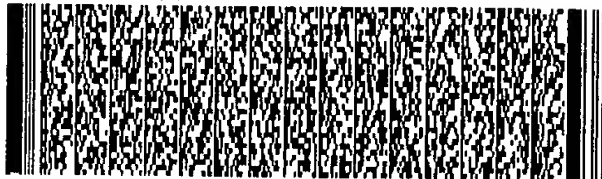
第 20/28 頁



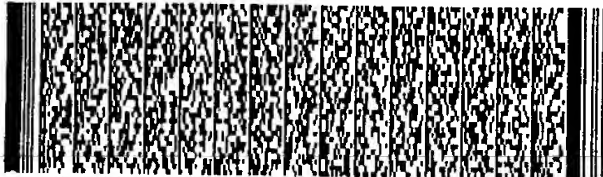
第 20/28 頁



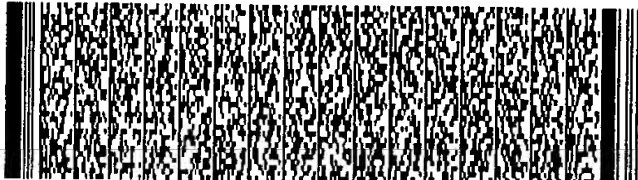
第 21/28 頁



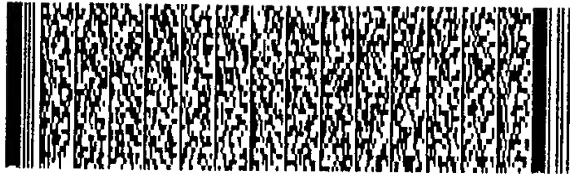
第 21/28 頁



第 22/28 頁



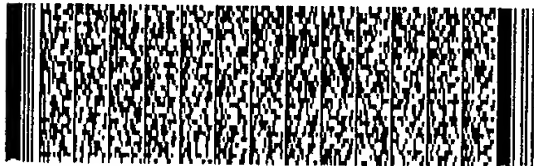
第 23/28 頁



第 24/28 頁



第 25/28 頁



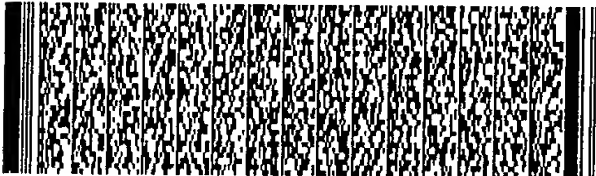
第 25/28 頁



第 26/28 頁



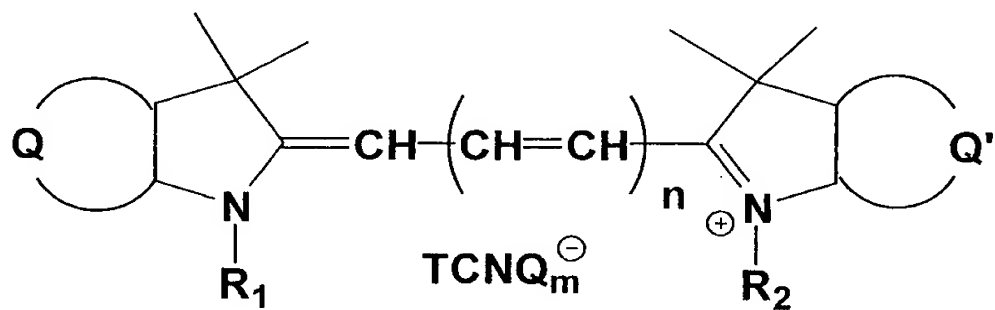
第 27/28 頁



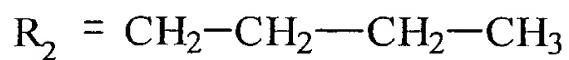
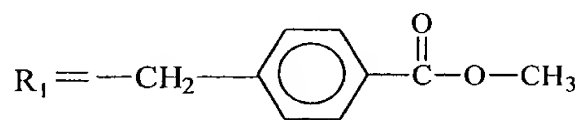
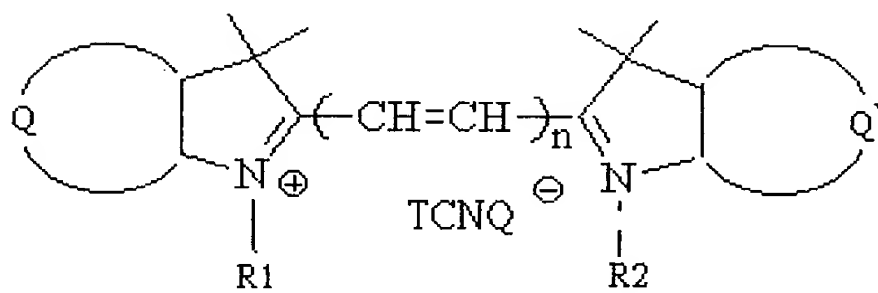
第 28/28 頁



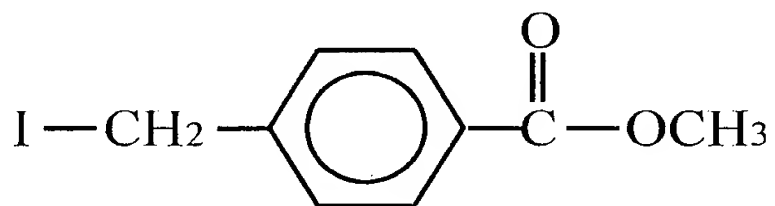




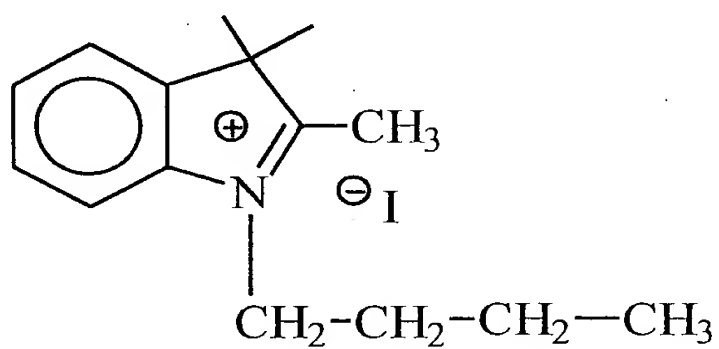
第 1 圖



第 2 圖

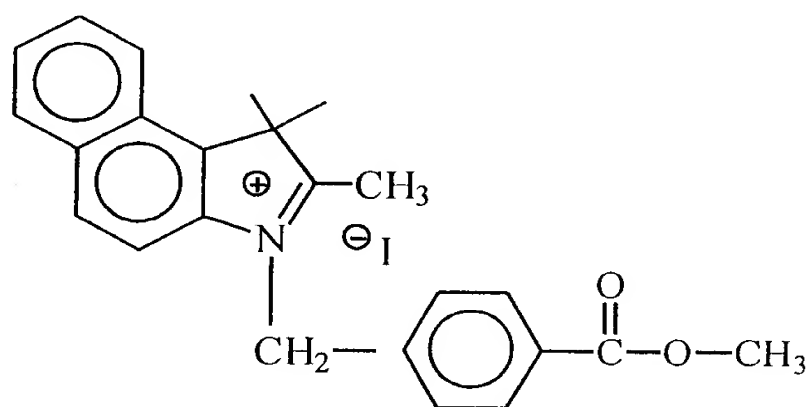


第 3 圖

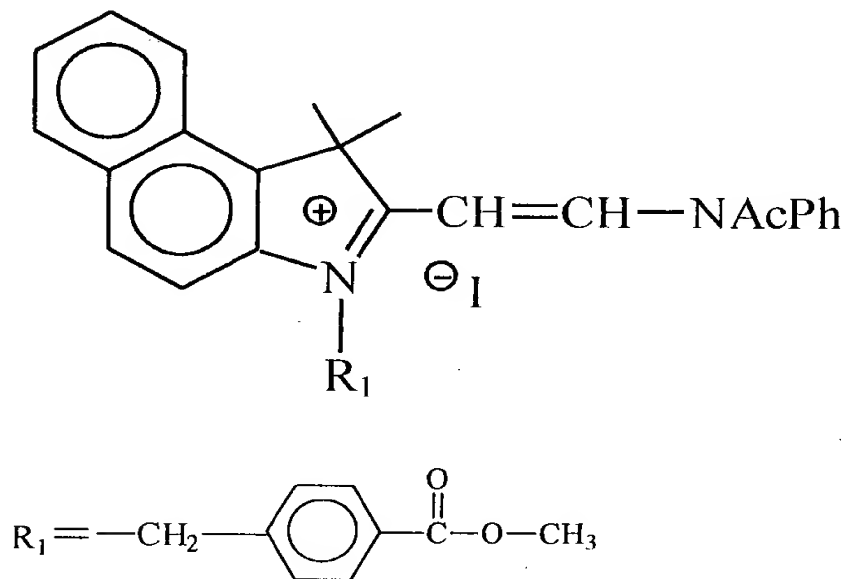


第 4 圖

圖式

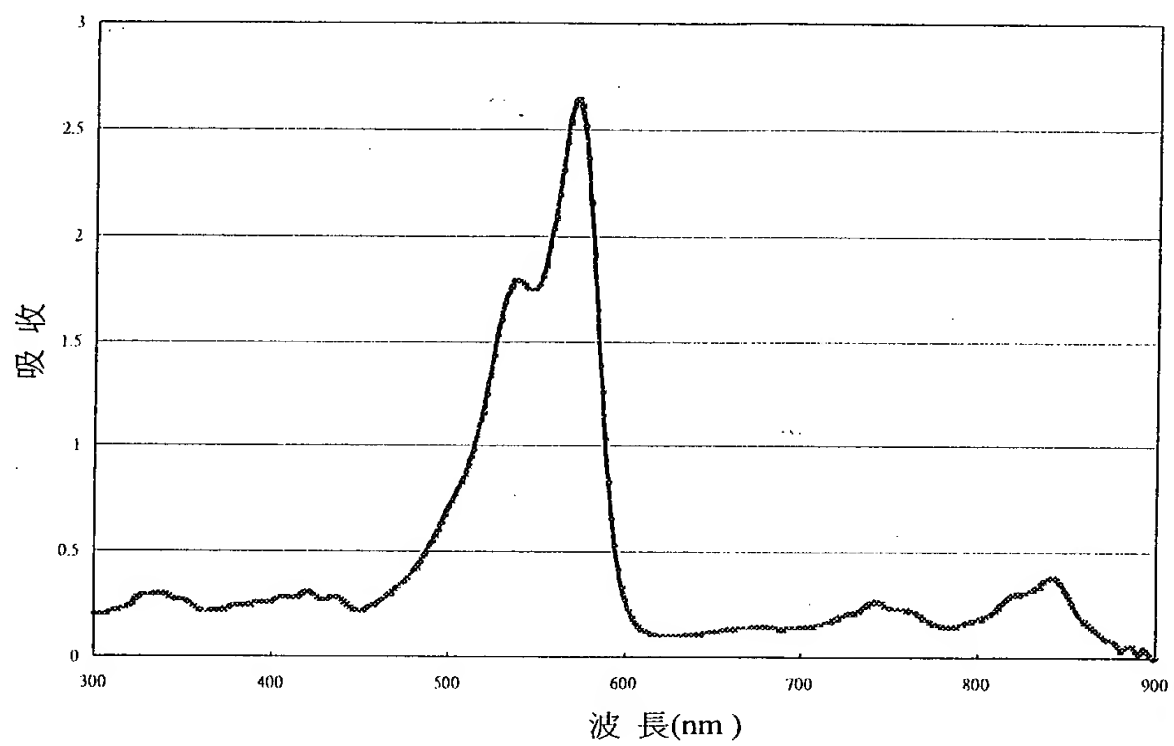


第 5 圖



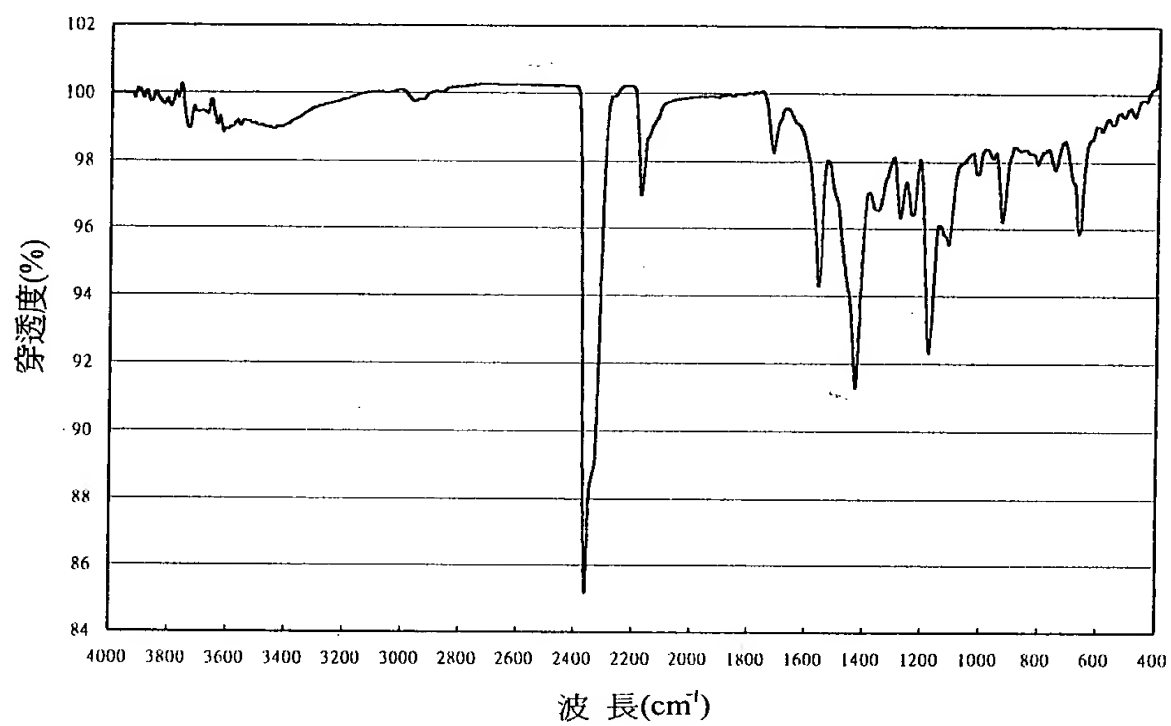
第 6 圖

圖式



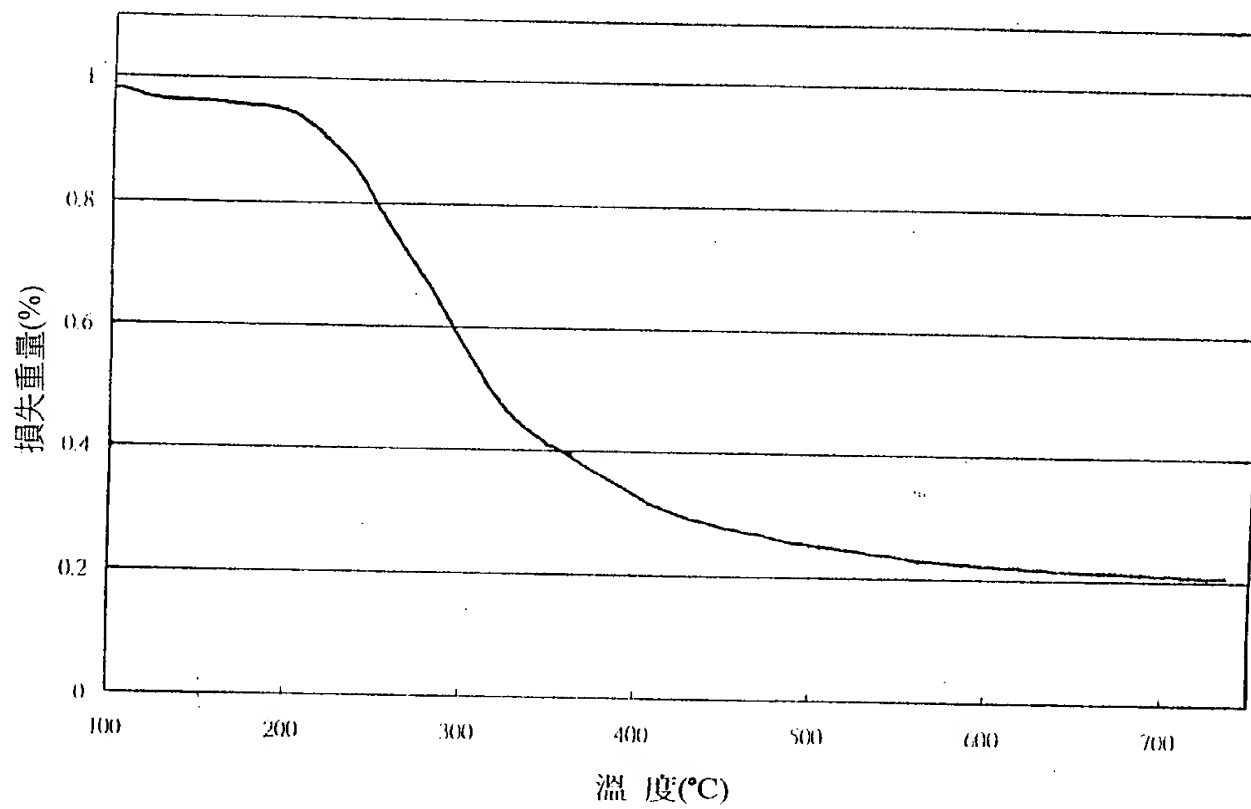
第 7 圖

圖式

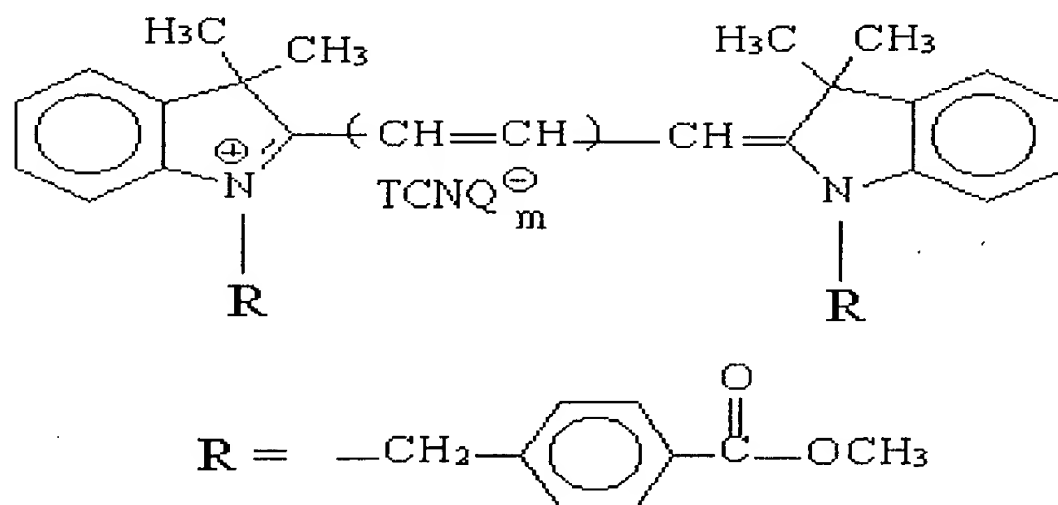


第 8 圖

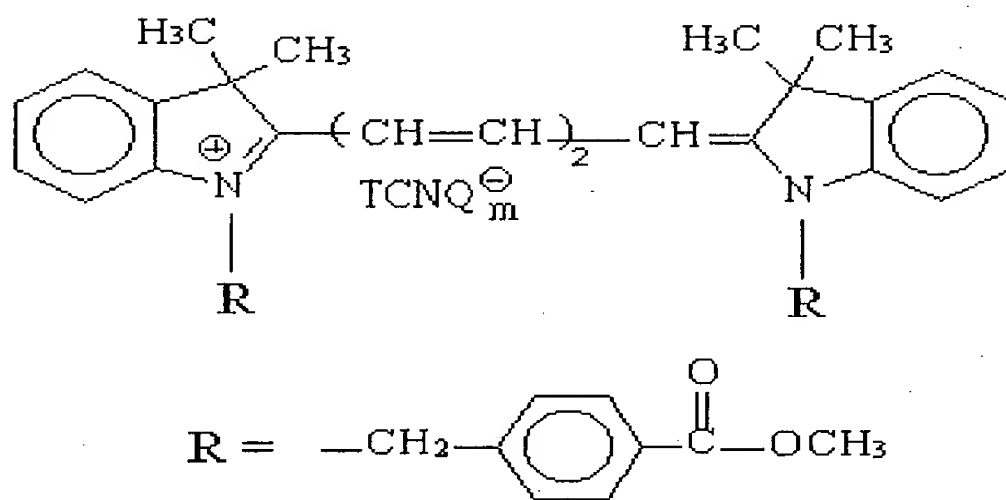
圖式



第 9 圖

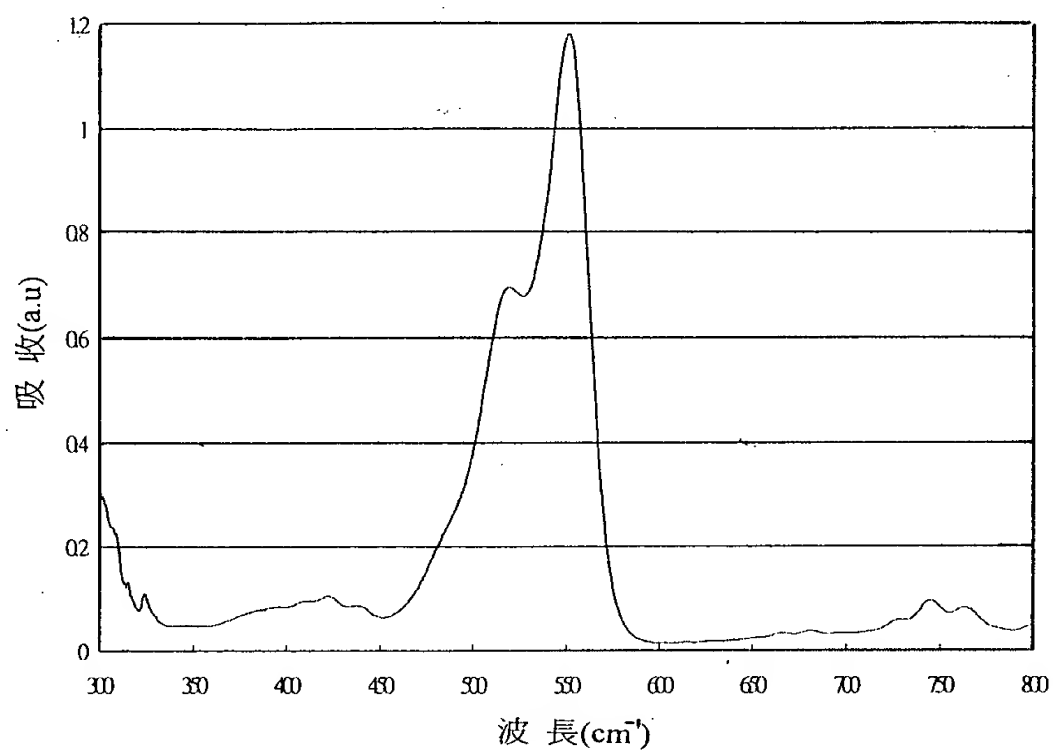


第 10 圖



第 14 圖

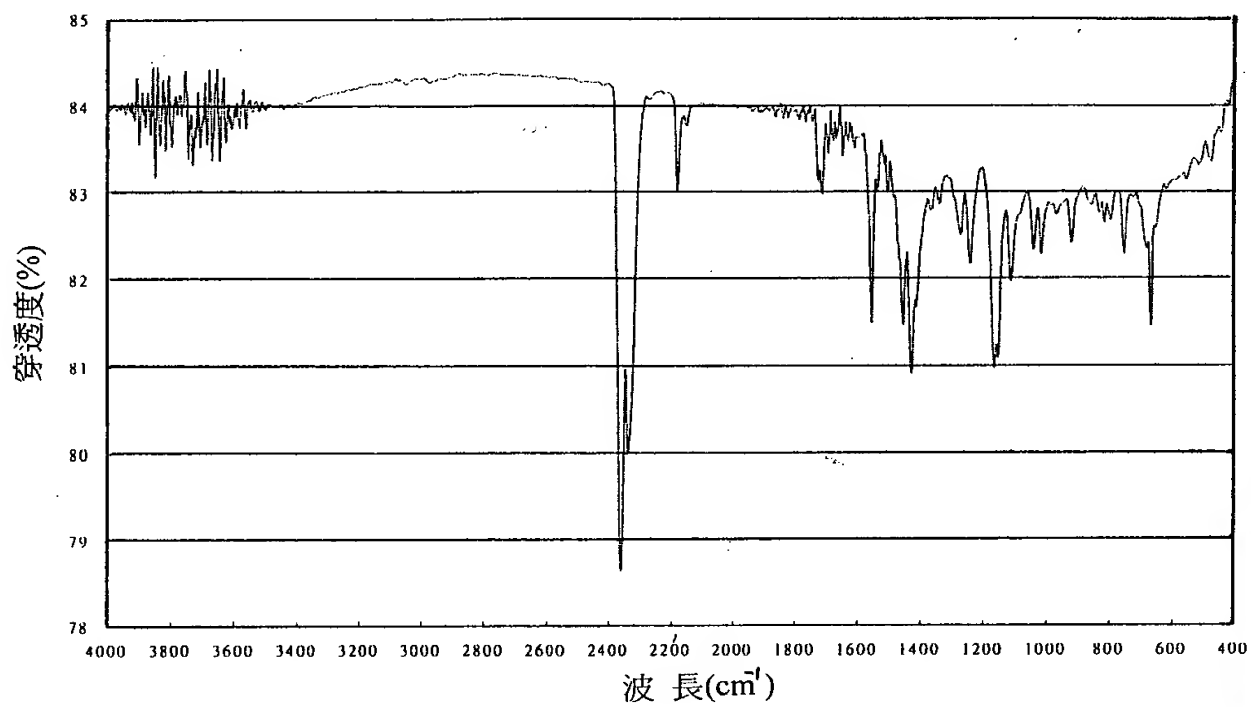
圖式



第 1 1 圖

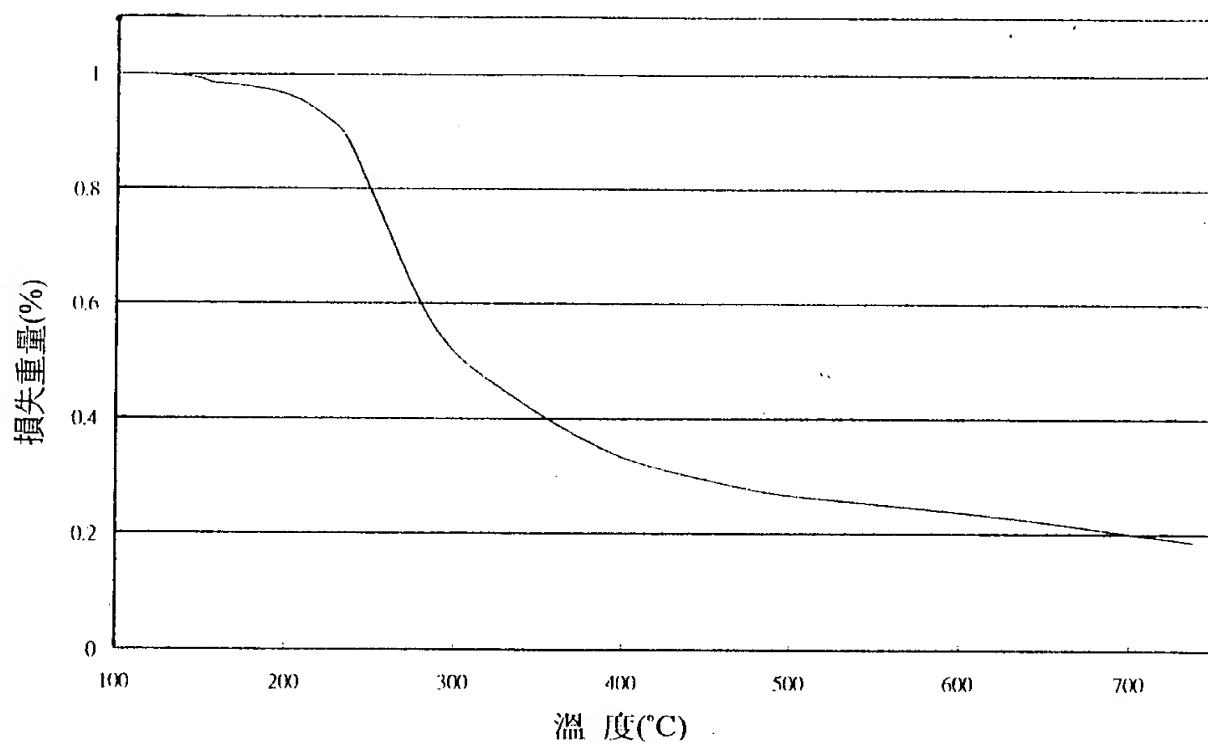


圖式

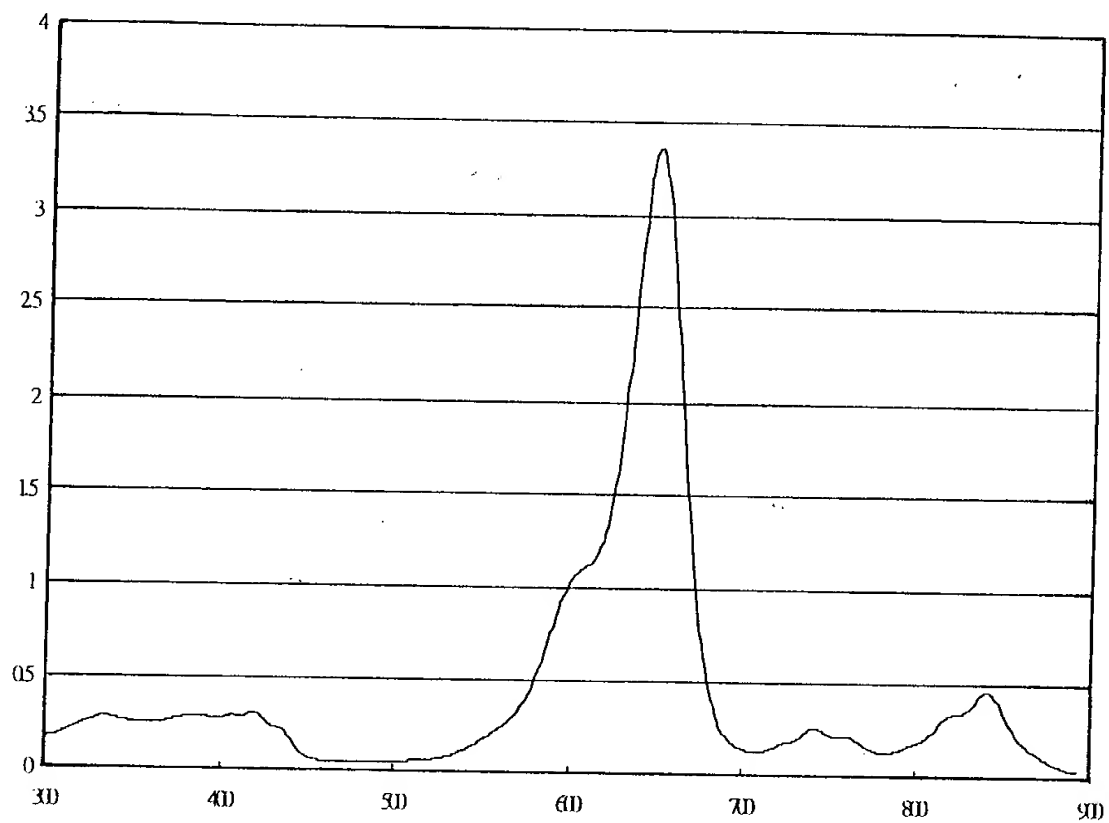


第 1 2 圖

圖式

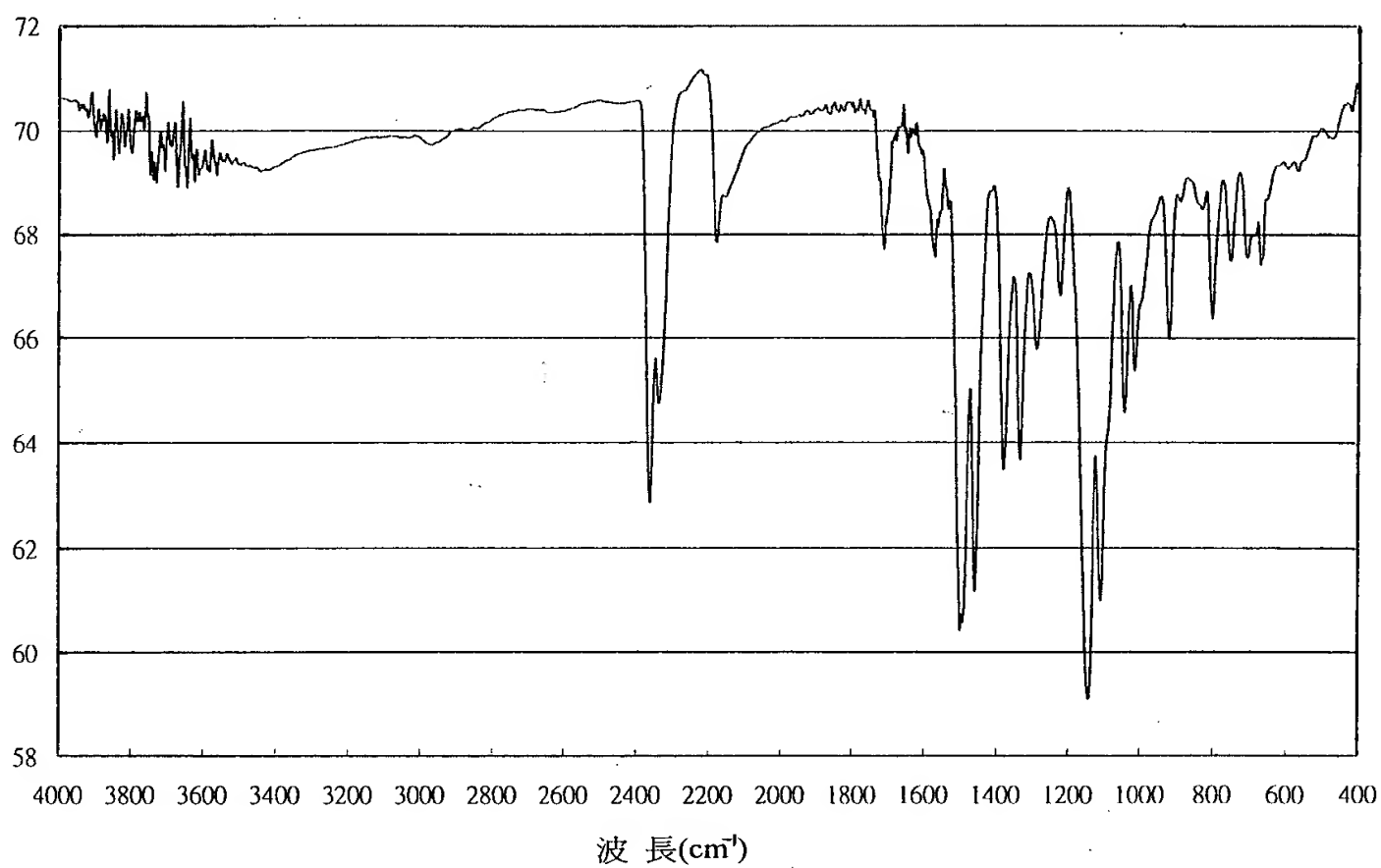


第 1 3 圖



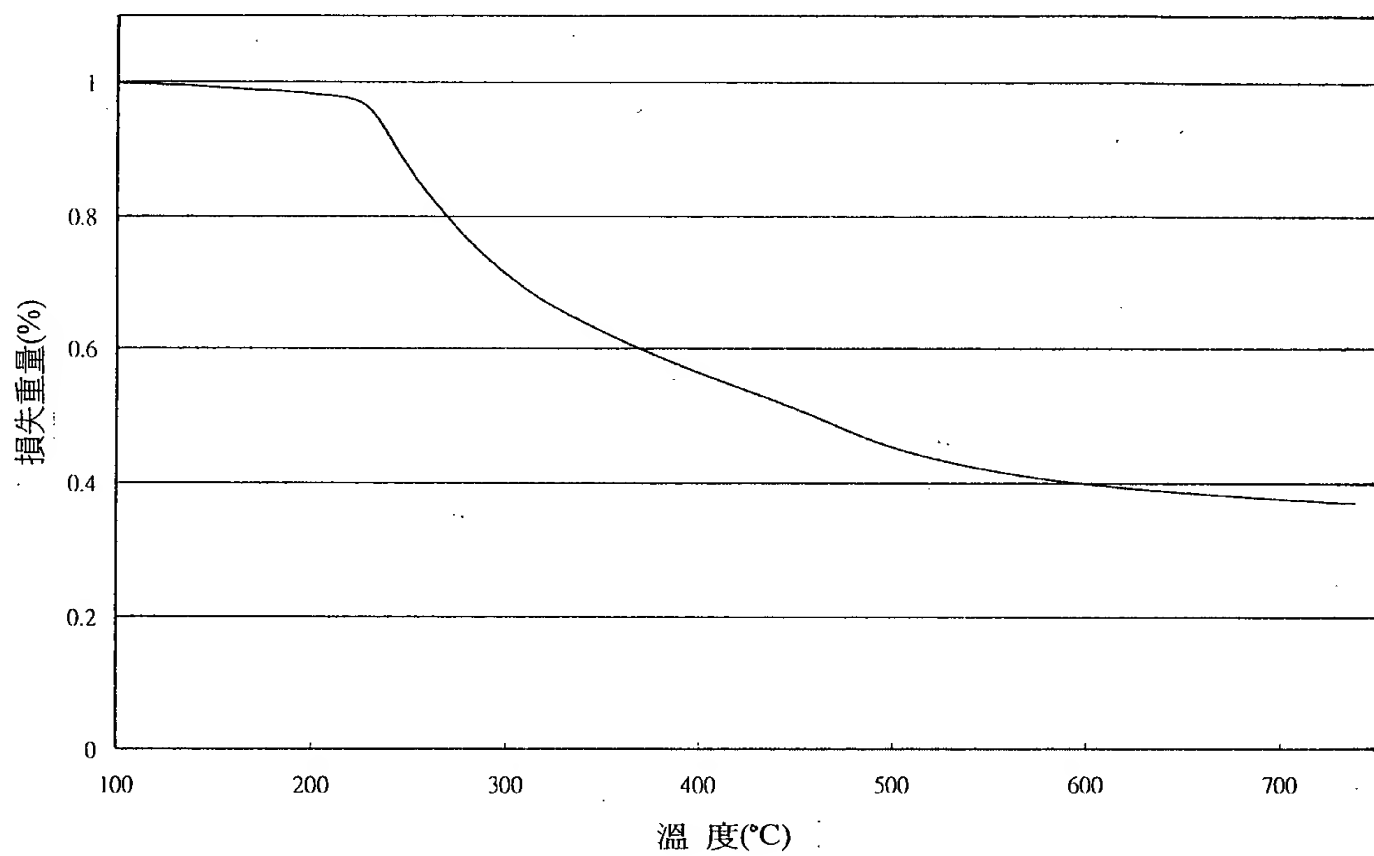
第 1 5 圖

圖式



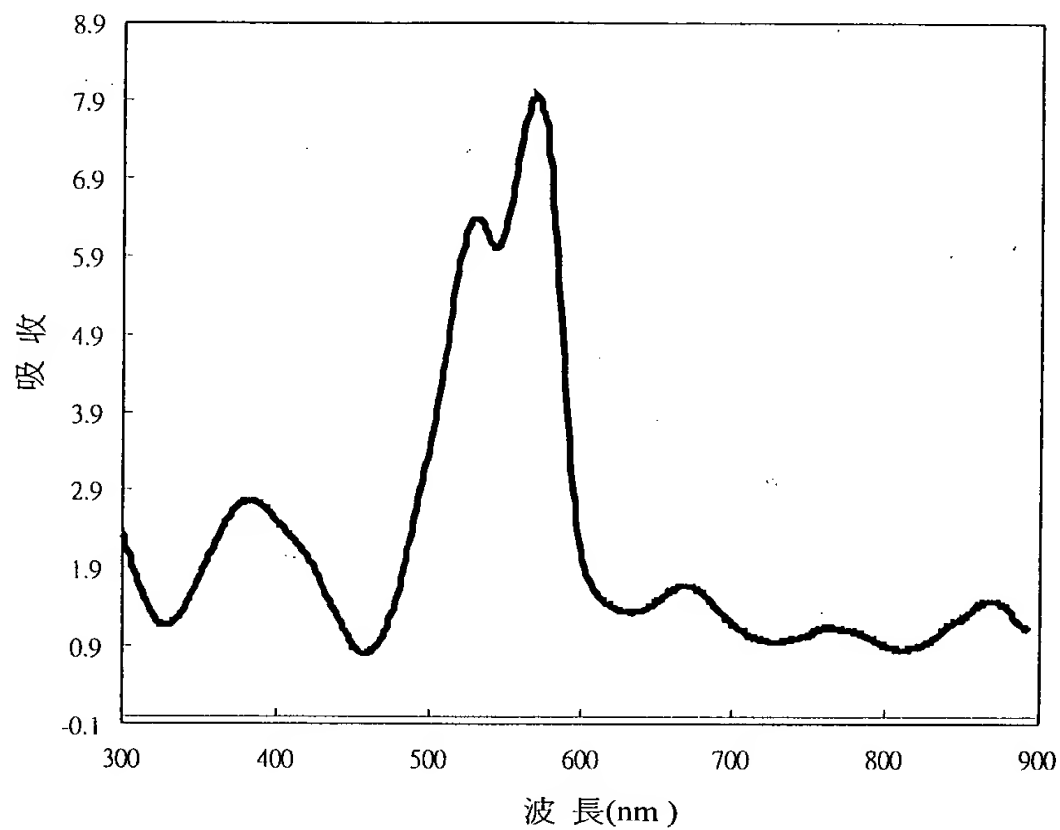
第 1 6 圖

圖式



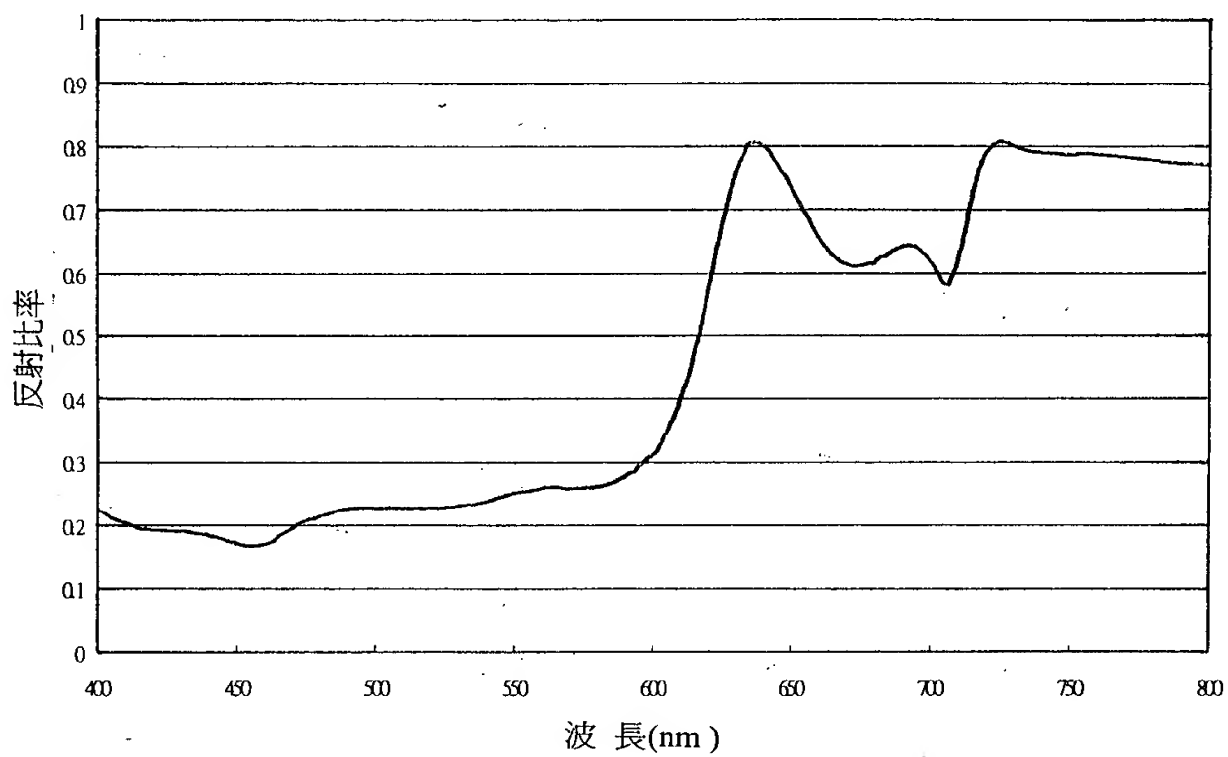
第 1 7 圖

圖式



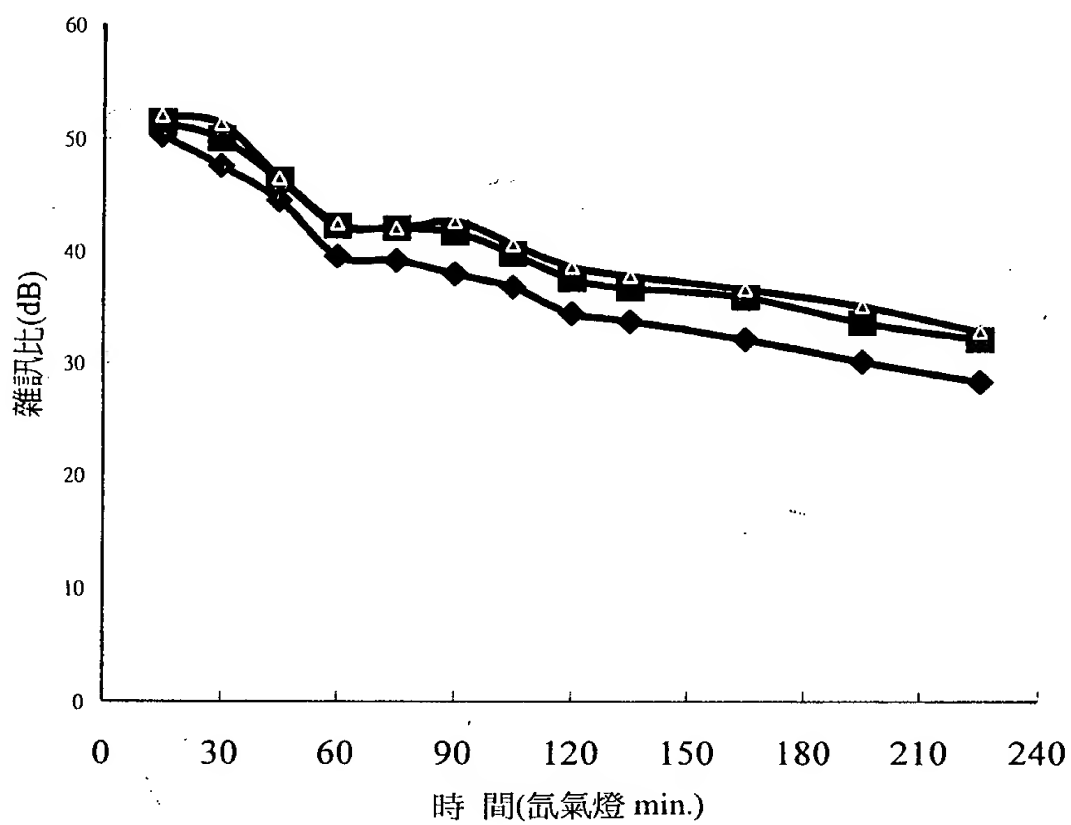
第 1 8 圖

圖式



第 1 9 圖

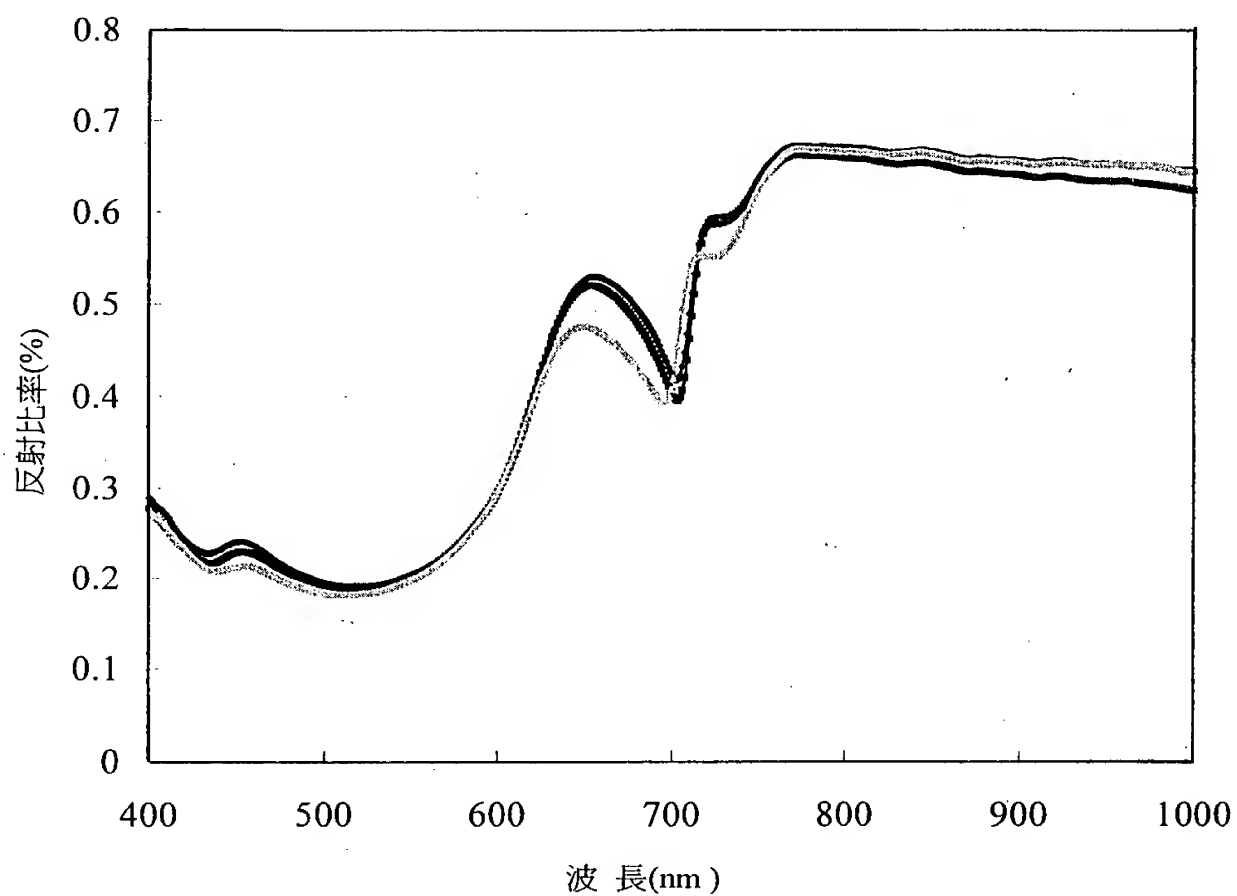
圖式



第 2 0 圖

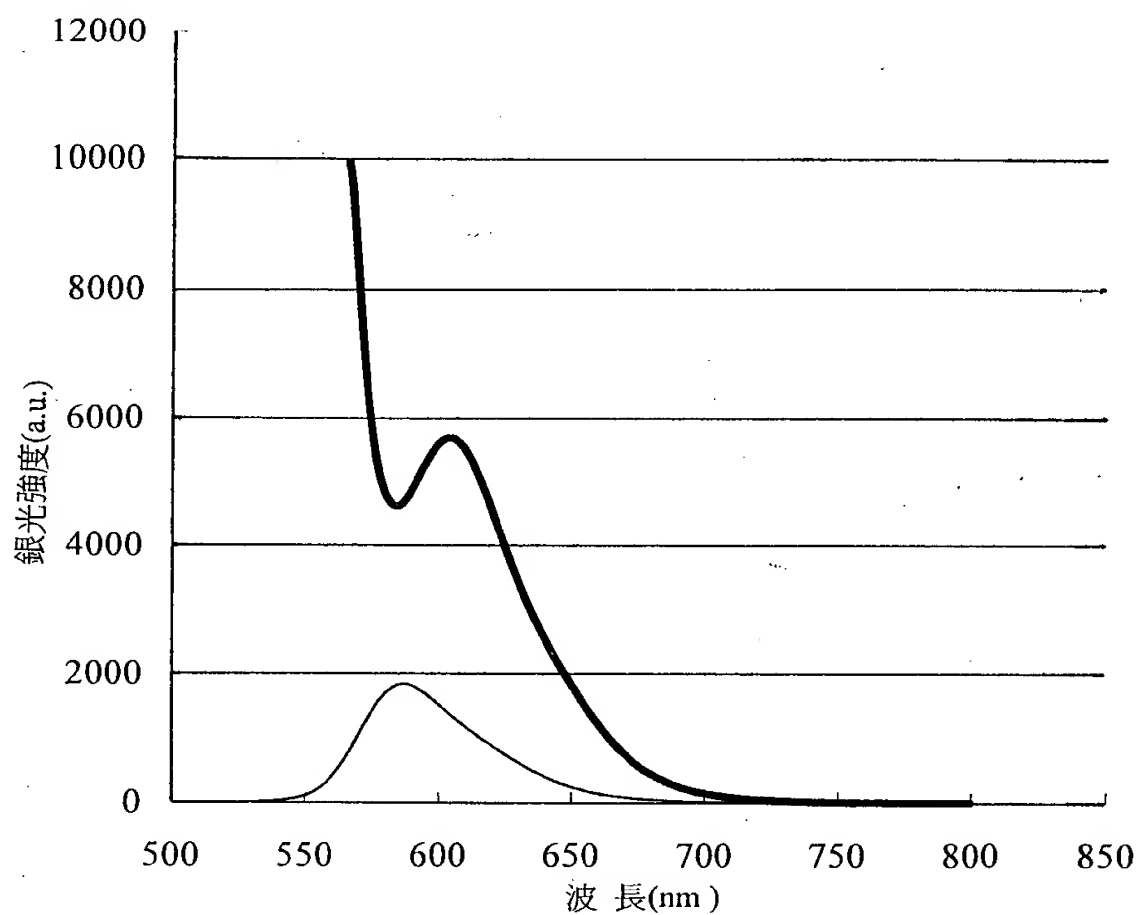


圖式



第 2 1 圖

圖式



第 2 2 圖